I. Untersuchungen über das Gold.
II. Über die Einwirkung verschiedener anorganischer Körper auf Formaldehyd.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Lorenz Seemann

aus Kohlberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1909.

NÜRNBERG 1909.

Gedruckt bei Benedikt Hilz.

226

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung des Herrn Kustoden im chemischen Laboratorium des Staates in München Dr. L. Vanino ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Vanino an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Inhalt.

I. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS GOLD.

Seite

A. Zur quantitativen Bestimmung des Goldes . . . 5
B. Über die Trennung des Goldes von Platin und Iridium 13
C. Über Goldreaktionen 15
D. Goldhydrosole mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge 20
E. Über die Löslichkeit des Goldoxyduls in Wasser 24

II. ÜBER DIE EINWIRKUNG VERSCHIEDENER ANORGANISCHER KÖRPER AUF FORMALDEHYD.

A. Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Formaldehyd 28
B. Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Formaldehyd 30
C. Die Einwirkung von Salpetersäure und anderen Stickstoffverbindungen auf Formaldehyd 32

Literaturangabe.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Chemisches Centralblatt.
Fresenius, Quantitative Analyse.
Journal für praktische Chemie.
Liebigs Annalen der Chemie.
Löbisch, Neuere Arzneimittel.
Monatshefte für Chemie.
Muspratt, Handbuch der technischen Chemie.
Pharmaceutische Centralhalle.
Rose, Analytische Chemie.
Spiegel, Über Gold. Inaug.-Diss. 1896.
Winter W., Über einige Verbindungen des Goldes. Inaug.-Diss. 1895.
Zeitschrift für anorganische Chemie.
Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide.

I. Untersuchungen über das Gold.

A. Zur quantitativen Bestimmung des Goldes.

Die quantitativen Bestimmungen des Goldes und seine Trennung von anderen Elementen gründen sich auf die leichte Reduzierbarkeit der Goldverbindungen. Als Reduktionsmittel wurden zuerst Eisenoxydulsalze und Oxalsäure angewandt. Zu den ersten Bestimmungsmethoden dürfte auch die Fällung des Goldes als Schwefelgold, welches geglüht und als metallisches Gold zur Wägung gebracht wird, zählen. Als weiteres Fällungsmittel wurde von Krüß[1] schweflige Säure vorgeschlagen, gleichzeitig wurden auch von ihm die Bestimmungen mit Oxalsäure und Ferrochlorid einer Prüfung unterzogen um festzustellen, welche Genauigkeit die quantitative Bestimmung des Goldes durch Reduktion aus seinen Lösungen auf den drei angegebenen Wegen besitzt. Krüß behandelte Goldlösungen auf dem Wasserbade ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit wässriger schwefliger Säure und gibt dieser Fällung den Vorzug, weil das Gold dann sofort fil-

[1] Liebigs Annalen d. Chem. 238.

triert werden kann, während die vollständige Ausfällung durch Ferrochlorid oder Oxalsäure eine längere Zeitdauer beansprucht. Da ferner nach den Analysen von Krüß die Fällung mit Oxalsäure den größten Verlust an Gold ergab, eine Erscheinung, die von ihm damit erklärt wird, daß durch die bei der Oxydation der Oxalsäure stattfindende Kohlensäureentwicklung leicht minimales Verspritzen der Flüssigkeit herbeigeführt werden kann, und das mit Ferrochlorid gefällte Gold schwer auszuwaschen ist, so hat nach Krüß die Bestimmung mit schwefliger Säure vor der Oxalsäuremethode den Vorzug der Genauigkeit, vor der Ferrochloridmethode den Vorteil, daß das Gold bedeutend leichter auszuwaschen ist als das mit Eisen verunreinigte.

Volhard[2] hat zur Fällung von Metallsalzen geschlämmtes Quecksilberoxyd vorgeschlagen und Krüß findet diese Methode gerade zur quantitativen Bestimmung des Goldes sehr geeignet. Aus der mit Quecksilberoxyd versetzten Goldlösung scheidet sich beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad ein gelatinös zusammengeballter Niederschlag ab, so daß bei dieser Methode in allen Fällen ein Verlust durch zu feine Verteilung des ausgeschiedenen Goldes vermieden wird, während bei den drei erstgenannten Methoden ein solcher leicht dadurch möglich ist, daß das Gold sich hie und da sehr fein verteilt abscheidet und spurenweise durch das Filter gehen kann.

Fresenius[3] empfiehlt als Fällungsmittel Chloralhydrat und Lainer[4] gibt an, daß sich das salz-

---

[2] Liebigs Annalen d. Chem. 198, 331.
[3] Fresenius, Quant. Analyse S. 351.
[4] Monatshefte f. Chem. 12, 639.

saure Hydroxylamin in vortrefflicher Weise zur quantitativen Bestimmung des Goldes eignet; aus einer mit Ätzkali und salzsaurem Hydroxylamin versetzten Goldlösung wird fast sofort eine vollständige Abscheidung des Goldes erreicht. Diese Reduktion geht selbst ohne Erwärmung und im Dunkeln vor sich, wird jedoch durch Wärme, sowie auch durch das Tageslicht in auffallender Weise beschleunigt. Die Fällung vollzieht sich auch ohne Zusatz von Kali aus schwach salzsaurer oder neutraler Lösung des Goldsalzes, wenn die Lösung erwärmt wird. Lainer berichtet an derselben Stelle, daß sich durch Elektrolyse das Gold quantitativ abscheiden läßt. Die Bedingungen, unter welchen dasselbe aus der Lösung seines Kaliumdoppelcyanids gefällt wird, sind von v. Wirkner im Laboratorium von Classen festgestellt worden.

Eine maßanalytische Methode hat W. Winter[5] vorgeschlagen, welche sich darauf gründet, daß Goldchloridlösung mit einem Überschuß von Jodkalium versetzt Jod ausscheidet, dessen Wert mit Thiosulfat festgestellt wird. Über die Wechselwirkung zwischen Jodkalium und Goldchlorid finden wir bei Winter nur Vermutungen. Erst Spiegel[6] hat durch Versuche festgelegt, daß die Reaktion entgegen der früheren Annahme von der Bildung des Goldjodids nach folgender Gleichung verläuft:

$$AuCl_3 + 3\,JK = AuJ + J_2 + 3\,KCl.$$

Spiegel bestätigt die leichte Ausführbarkeit wie die Genauigkeit dieser zuerst von Winter vor-

---

[5] Winter Über einige Verbindungen des Goldes. Inaug.-Diss. 1895.

[6] Spiegel, Über Gold, Inaug.-Diss. 1896.

geschlagenen Titrationsmethode, über die chemischen Vorgänge nach Zugabe des Natriumthiosulfats finden wir bei ihm keine Angaben. Mit dieser Frage hat sich Peterson[7] beschäftigt, der in gleicher Weise wie Winter das Verhalten des Jodkaliums gegenüber Goldchloridlösung, in der es eine teilweise Reduktion des Goldsalzes unter Abscheidung von Jod hervorruft, als Grundlage zur volumetrischen Bestimmung von Gold benützt, indem er das in dem überschüssigen Jodkalium gelöste Jod durch Thiosulfatlösung von bekanntem Titer ermittelte. Er fand, daß Natriumthiosulfat erst dann auf das durch Zusammenwirken von Goldchlorid und Jodkalium ausgeschiedene Jod reagiert, nachdem das gleichzeitig gebildete Goldjodür mit ihm zu einem Doppelsalz zusammengetreten ist. Folgende drei Gleichungen sollen den bei der Goldbestimmung sich abspielenden Prozeß ausdrücken:

$$AuCl_3 + 3\,JK = AuJ + J_2 + 3\,KCl$$
$$AuJ + Na_2S_2O_3 = NaJ + NaAuS_2O_3$$
$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Demnach würden hier 3 Moleküle $Na_2S_2O_3$ an der Reaktion teilnehmen, während bei der Einwirkung von Jodkalium auf andere Metallsalzlösungen, wie Kupfersulfat, nur 2 Moleküle Natriumthiosulfat in Reaktion treten. Gooch und Morley[8] behaupten jedoch, daß Thiosulfat auch auf das durch Goldchlorid und Jodkalium frei gemachte Jod in normaler Weise einwirken.

Martino und Stubbs[9] ließen sich ein Ver-

---

[7] Zeitschrift für anorg. Chemie 19, 59—66.
[8] Zeitschrift f. anorg. Chem. 19, 63.
[9] Chemisches Centralblatt 1901/II.

fahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- und Bromidlösungen patentieren, wonach aus genannten Lösungen das Gold durch Hindurchleiten von Acetylen gefällt wird. Dasselbe wird erreicht, wenn man der Flüssigkeit Calciumcarbid hinzufügt und so nascierendes Acetylen erzeugt. Durch Wärme wird die Reaktion, die nach der Formel

$$AuCl_3 + 3\,C_2H_2 = Au_2 + 3\,C_2H_2Cl_2$$

verläuft, unterstützt.

Die angeführten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden des Goldes sind hinsichtlich der Einfachheit und bequemen Ausführbarkeit wohl alle von der von Vanino[10] vorgeschlagenen Methode, Gold mit alkalischer Formaldehydlösung quantitativ zu bestimmen, übertroffen worden. Formaldehyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam auf Goldlösungen ein, bei Zusatz von Alkali scheidet sich dagegen das Gold in wenigen Sekunden aus. Zum Zweck der quantitativen Analyse erwärmt man nach Zugabe des genannten Reduktionsmittels wenige Minuten auf dem Wasserbade. Diese Methode gestattet das Arbeiten in verhältnismäßig verdünnten Lösungen.

Dieser Formaldehydmethode möchte ich eine zweite anreihen, welche an Genauigkeit und bequemer Ausführbarkeit ihr und allen übrigen an die Seite gestellt werden darf.

Diese Methode gründet sich darauf, daß Goldchloridlösung mittels Wasserstoffsuperoxyd und Kali- bezw. Natronlauge zu metallischem Gold reduziert wird. Der Verlauf der Reaktion ist hier ein augen-

---

[10] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. 31, 11.

blicklicher und selbst in der Kälte in wenigen Minuten beendet, während die Fällung mit Ferrosulfat oder Oxalsäure eine Zeitdauer von zwei, bezw. zwölf Stunden beansprucht, ein Umstand, der sehr für die vorgeschlagene Methode spricht, welche Resultate von genügender Genauigkeit liefert.

In der Literatur[11] findet sich nur die Angabe, daß Goldchlorid durch Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung nach der Formel

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2O_2 = 2\,Au + 3\,O_2 + 6\,HCl$$

gefällt wird. Diese Reaktion bedarf jedoch einer längeren Zeitdauer und ist quantitativ noch nicht versucht worden. In alkalischer Lösung aber scheidet sich das Gold in kürzester Zeit schon in der Kälte quantitativ als meist schwarzer Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen zusammenballt und eine rotbraune Farbe annimmt. Die Reaktion ist von einer stürmischen Sauerstoffentwicklung begleitet. Sie dürfte nach folgendem Formelbild verlaufen:

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2O_2 + 6\,KOH = 2\,Au + 3\,O_2 + 6\,KCl + 6\,H_2O.$$

Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen empfiehlt es sich, nach der Fällung kurz zu erwärmen und nach dem Erwärmen Salzsäure hinzuzufügen um den Niederschlag in einer leicht filtrierbaren Form zu erhalten. Es ist darauf zu achten, daß die Zugabe von Salzsäure erst nach dem Erwärmen er-

[11] Muspratt, Handbuch d. techn. Chem. 3, 1819.

folgt, da sonst bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd durch entstehendes Chlor etwas Gold in Lösung gehen könnte.

Ich teile in folgendem die Resultate meiner Analysen mit:

1. Goldbestimmung mit alkalischer Formaldehydlösung, wobei das angewandte Goldchlorid wie bei dem folgenden Versuch 0,16649 g betrug:

Theorie = 64,96 %[12]
Gefunden: Gold 0,1086 g = 65,23 %.

2. Mit H_2O_2 und NaOH:

Gold 0,1082 g = 64,98 %.

Bei den folgenden Analysen betrug das angewandte Goldchlorid: 0,4787 g.

Mit H_2O_2 und NaOH in der Wärme:

Gold 0,3112 g = 65,00 %.
Gold 0,3120 g = 65,17 %.

Nach 1/4 Stunde in der Kälte:

Gold 0,3122 g = 65,21 %.
Gold 0,3099 g = 64,73 %.

Methode mit $FeSO_4$:

Gold 0,3098 g = 64,71 %.

Ich versuchte auch das Gold im offizinellen Auro-Natrium-chloratum nach dieser Methode zu bestimmen, weil die offizinelle Methode[13] auf praktische Schwierigkeiten stößt, da es bei der Art der

[12] Atomgewichte, Ber. d. deutsch.-chem. Ges. 32, I.
[13] Pharm. Centralhalle 1890, 31, 558.

Ausführung außerordentlich schwer zu vermeiden ist, daß entweichende Spuren Dekrepitationswasser ein heftiges Umherschleudern der einzelnen Teilchen des Präparates bewirken. Jedoch hatten mehrere Versuche nicht den gewünschten Erfolg, während die Methode mit Alkali und Formaldehyd[14] glatt verläuft.

Hiezu ist zu bemerken, daß die Gegenwart von Natriumsulfat für die Bestimmung des Goldes nicht störend ist, wie folgende Zahlen zeigen:

Angewandtes Goldchlorid 0,2054 g.
Theorie: = 64,96 %.
Goldbestimmung mit H_2O_2 und NaOH:
Gefunden: Gold 0,1334 g = 64,94 %.

Goldbestimmung mit Formaldehyd bei Gegenwart von Na_2SO_4:
Gefunden: Gold 0,1338 g = 65,14 %.

Goldbestimmung mit H_2O_2 und NaOH bei Gegenwart von Na_2SO_4:

Gold 0,1332 g = 64,89 %.

Mittels Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge versuchte ich auch, Silber quantitativ zu bestimmen. Verwendet wurden 50 ccm einer $^1/_{10}$-Normallösung, welche 0,54 g Silber enthält. Es ergaben sich nach scharfem Glühen folgende Zahlen:

Silber: 0,5420 g = 63,73 %
„ 0,5420 g = 63,73 %
Theorie: = 63,50 %.

[14] Pharm. Centralhalle 1899, 18, 275.

B. Über die Trennung des Goldes von Platin und Iridium.

Zur quantitativen Trennung des Goldes von Platin wird von Rose[1] und Fresenius[2] außer der Abscheidung des Platins als Salmiak nur die Fällung mit Ferrochlorid empfohlen, da durch die letztgenannte Scheidung ein sehr genaues Resultat erzielt werden soll, während eine Trennung des Goldes vom Platin mittels Oxalsäure nach Rose[1] nicht empfehlenswert ist.

Krüß[3] wurde zu einer kritischen Untersuchung der verschiedenen Trennungsmethoden des Goldes von den Platinmetallen durch die Tatsache veranlaßt, daß die Platinmetalle wie gegen Lösungsmittel, so auch gegen Fällungsmittel sich anders verhalten, wenn sie gemischt oder legiert sind, als wenn sie sich einzeln in Lösung befinden. Seine Analysen stehen aber mit den Behauptungen von Rose und Fresenius im Widerspruch, da das durch Ferrochlorid gefällte Gold platinhaltig war, und sich nur mit Oxalsäure eine vollständige Trennung des Goldes vom Platin herbeiführen ließ; auch durch schweflige Säüre wurden geringe Mengen von Platin mit niedergeschlagen. Für Gold und Iridium sind nach Krüß sowohl schweflige Säure wie Oxalsäure oder Ferrochlorid zuverlässige Trennungsmittel.

Da Platin von Wasserstoffsuperoxyd und Kali-

[1] Rose, Analytische Chemie 2, 271—273.
[2] Fresenius, Quant. Analyse 1, 640.
[3] Liebigs Annalen d. Chemie 238.

lauge in der Kälte nicht gefällt wird, so wurde damit eine Trennung von Gold und Platin versucht. Die Trennung gelingt. Man fällt das Gold auf die oben beschriebene Weise und bestimmt im Filtrate das Platin, indem man es mit Schwefelwasserstoff abscheidet, glüht und als metallisches Platin zur Wägung bringt, eine Bestimmung, welche wegen der bequemen Ausführbarkeit von mir der gewöhnlichen mit Ferrosulfat ausgeführten vorgezogen wird. Ich erhielt folgende Resultate:

I. Angewandtes Goldchlorid: 0,3283 g.
Theorie: Gold = 64,96 %.
Gefunden: Gold 0,2130 g = 64,88 %.

Angewandtes Platinchlorid: 0,3789 g.
Theorie: Platin = 57,87 %.
Gefunden: Platin 0,2198 g = 58,01 %.

II. Angewandtes Goldchlorid: 0,1554 g.
Theorie: Gold = 64,96 %.
Gefunden: Gold 0,1013 g = 65,18 %.

Angewandtes Platinchlorid: 0,2852 g.
Theorie: Platin = 57,87 %.
Gefunden: Platin 0,1658 g = 58,13 %.

Ein Versuch, Platin mittels alkalischer Formaldehydlösung im Filtrate abzuscheiden, mißlang, da das ausgeschiedene Platin in kolloidalem Zustand durchs Filter läuft.

Auf diese Weise läßt sich auch Gold von Iridium trennen, während Ruthenium sich nach der gleichen Methode von Gold nicht trennen läßt, da Rutheniumchloridlösung gegen Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge reagiert. Eine Lösung von

Gold- und Iridiumchlorid, welche 0,2647 g Goldchlorid enthielt, ergab:

Gold: 0,1716 g = 64,82 %.
„ 0,1718 g = 64,90 %.
Theorie: = 64,96 %.

C. Über Goldreaktionen.

Es sei zunächst eine kurze Besprechung der ersten Goldreaktionen, die in der Literatur auftauchen, gestattet. Wackenroder hat schon im Jahre 1839 die damals gebräuchlichen Goldreaktionen, nämlich Zinnchlorür, Oxalsäure, Eisenvitriol und schweflige Säure auf ihre Empfindlichkeit geprüft und seine Beobachtungen in einer kleinen Abhandlung: „Über die Auffindung sehr kleiner Mengen von Gold“[1] niedergelegt. Anlaß zu dieser Untersuchung gab ihm eine alchemistische Goldtinktur, die neben verschiedenen Metallsalzen auch Goldchlorid enthielt. Er gibt an, daß in der stark gefärbten Auflösung der alchemistischen Tinktur in Salzsäure die fürs Gold bekannten Reduktionsmittel die charakteristischen Fällungen entweder gar nicht oder nur sehr zweifelhaft anzeigten. Nur Zinnchlorür und Eisenvitriol vermochten einigermaßen deutliche Reaktionen zu liefern. Deshalb stellte Wackenroder Versuche über die Reaktion des Goldes in äußerst kleinen Mengen an, wobei er bei jedem Versuch dieselbe Menge von Gold anwandte. Leider gibt er die Goldmenge nicht mit einer Zahl an.

Für Zinnchlorür konstatierte er eine sofortige

[1] Journal f. prakt. Chemie 18, 294.

Braunfärbung, nach vorherigem Zusatz einer 10 bis 20fachen Menge konz. Salzsäure eine sofortige Purpurfärbung. Oxalsäure brachte erst nach einigem Stehen der Flüssigkeit eine blaue Färbung und deutliche Trübung derselben hervor, Eisenvitriol gab augenblicklich eine Anzeige des Goldes durch grünlichblaue Färbung der Flüssigkeit. War die Lösung vorher mit der 10fachen Menge konz. Salzsäure vermischt, so war die Färbung weniger deutlich. Die neutrale Auflösung des Goldchlorids wurde von schwefliger Säure in der Kälte nicht verändert. Beim Erwärmen der Flüssigkeit stellte sich aber sogleich eine starke und schön blaue Färbung derselben ein. Diese Reaktion wird von Wackenroder als die stärkste und entschiedenste von allen bezeichnet, vorausgesetzt, daß ein großer Überschuß von Salzsäure abwesend ist. In der mit möglichst wenig Salzsäure gebildeten Auflösung der alchemistischen Tinktur bewirkte schweflige Säure noch eine sichtbare Reduktion des Goldes, wo Eisenvitriol und Oxalsäure keine blaue Färbung mehr hervorbrachten.

Daß Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge sowohl ein vorzügliches Reagens auf Gold, als auch ein zuverlässiges Mittel zur quantitativen Bestimmung desselben ist, geht auch aus der beigefügten Tabelle (Seite 18 und 19) hervor, welche die relative Empfindlichkeit der wichtigsten Goldreaktionen anzeigt. Angewandt wurden immer 10 ccm Flüssigkeit, wobei der Gehalt an Gold 0,003; 0,0015 etc. betrug. Die Reaktionen wurden in der Kälte ausgeführt, die Reaktionsdauer betrug ca. 5 Minuten.

Wie aus der Tabelle zu ersehen traten Oxalsäure und schweflige Säure bei genannter Zeitdauer gar nicht in Reaktion.

Während meiner Arbeit bin ich durch die Literatur[2] auf eine Goldreaktion aufmerksam gemacht worden, welche von dem Autor als eine der empfindlichsten angegeben wird; sie soll noch den Nachweis in einer Verdünnung 1 : 1 000 000 ermöglichen. Es war nun selbstverständlich, diese Reaktion in den Kreis meiner Betrachtungen zu ziehen. Die Ausführung ist folgender Art: „Zu einigen Tropfen einer verdünnten Goldlösung gibt man einige Tropfen einer Lösung von Arsensäure, 2 bis 3 Tropfen Eisenchlorid und 2—3 Tropfen Salzsäure, verdünnt mit 100 ccm Wasser und fügt ein Stückchen Zink hinzu; die Flüssigkeit nimmt nun rund um das Zink alsbald eine purpurne Färbung an, welche sich beim Bewegen der Flüssigkeit in derselben verbreitet und diese rosa oder purpurn färbt; diese Färbung erhält sich während einer halben Stunde". Die Untersuchung bestätigte nun, daß diese Reaktion in der Tat zu den schärfsten und empfindlichsten gehört, jedoch konnte eine Intensität der Reaktion, wie sie vom Autor angegeben wird, nicht beobachtet werden. Bei einem Goldgehalt von 0,000 03 g in 10 ccm Flüssigkeit nahm die Flüssigkeit nach ca. ¼ Stunde eine schöne rötliche Färbung an. Bei einem Gehalt von 0,000 015 g Gold jedoch blieb die Reaktion aus.

---

[2] Pharm. Centralhalle 27, 321.

	I	II	III	IV	V
Goldgehalt	0,003 g	0,0015 g	0,0012 g	0,0009 g	0,0006 g
Ferrosulfat	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	Blaufärbung
Formaldehyd mit Kalilauge	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag
Natriumnitrit	allmählich braune Färbung	—	—	—	—
Natriumkarbonat (in der Wärme)	blaugrüne Färbung	—	—	—	—
Oxalsäure	—	—	—	—	—
Merkuronitrat	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag
Schwefelammonium	dunkelgelbe Färbung	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff	braunschwarzer Niederschlag	dunkelbraune Färbung	dunkelbraune Färbung	dunkelbraune Färbung	hellbraune Färbung
Schweflige Säure	—	—	—	—	—
Unterphosphorige Säure	rotbrauner Niederschlag	bläuliche Färbung	schwach bläuliche Färbung	—	—
Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	dunkelblaue Färbung
Zinnchlorür	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	Braunfärbung

VI	VII	VIII	IX	X	XI
0,0003 g	0,00015 g	0,00012 g	0,00009 g	0,00006 g	0,00003 g
stahlblaue Färbung mit Oberflächenschimmer	bläuliche Färbung	bläuliche Färbung	bläuliche Färbung	bläuliche Färbung äuss. schwach	
Dunkelviolettfärbung	Dunkelviolettfärbung	im durchfallenden Licht schwach violett; im auffallenden stärker	im durchfallenden Licht schwach violett	schw. schwärzlicher Schimmer, keine deutliche Reaktion	
—					
—	—	—	—	—	
—	—	—		—	
Graufärbung von feinst verteiltem Quecksilber	Graufärbung	Graufärbung	Graufärbung	Graufärbung	—
	—				—
schwache Braunfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	im auffallenden Licht gelblich, im durchfallenden farblos	—	—
—	—	—	—		
	—	—	—		—
Blaufärbung	Blaufärbung	Blaufärbung	Blaufärbung	bläuliche Färbung: deutliche Reaktion	schwach rötliche Färbung mit bläulichem Schimmer
Braunfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	gelbliche Färbung	—

D. Goldhydrosole mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge.

Bei den Bestimmungen von Gold habe ich die Beobachtung gemacht, daß bei Anwendung sehr verdünnter Goldlösungen auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und Kali- bezw. Natronlauge prächtig gefärbte Lösungen von großer Mannigfaltigkeit entstehen, die in allen ihren Eigenschaften mit den von Zsigmondy[1] dargestellten wässerigen Lösungen von Gold übereinstimmen. Genannter Forscher benützte bekanntlich behufs Darstellung solcher Flüssigkeiten alkalische Formaldehydlösung.

Merz[2] hat schon im Jahre 1867 zur Herstellung derartiger wässeriger Goldlösungen schweflige Säure, Oxalsäure und Eisenvitriollösung empfohlen; er beobachtete beim Eintragen von schwefliger Säure in kochende Goldlösung eine schön karmoisinrote Färbung, die bei weiterem tropfenweisen Zusatz des Reduktionsmittels in violette und zuletzt in blaue Färbung überging. Mit Oxalsäure erhielt er in der Kälte eine bläulichgrüne, bei weiterem Zusatz blaue und mit Eisenvitriol eine grüne Färbung der Flüssigkeit.

Außerdem wurden seit Zsigmondys Arbeiten über Goldkolloide durch Anwendung der verschiedenartigsten Reduktionsmittel wie Alkohol[3],

---

[1] Liebigs Annalen d. Chemie 1898.
[2] Journal f. prakt. Chemie **101**, 272.
[3] Berichte d. deutsch.-chem. Ges. 38, 463.

Acetylen[4], ätherischer Öle[5], Saccharose[6] etc. derartige „Goldlösungen“ hergestellt.

Wie nun meine Versuche ergaben eignet sich auch Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge zu diesem Zweck. Diese sogenannten Lösungen, die im übrigen streng genommen nicht als Lösungen, sondern als feinste Suspensionen aufzufassen sind, zeigen eine große Mannigfaltigkeit von Farben. Die mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge erhaltenen erscheinen meist blau oder violett.

Im nachfolgenden seien einige Bedingungen angeführt, unter denen derartige kolloidale Lösungen erhalten wurden. Ich benütze zu diesen Versuchen das sogenannte gelbe Goldchlorid von der Zusammensetzung $AuCl_3 . HCl . 2 H_2O$.

1. 125 ccm Wasser, 0,0083 g Au (d. i. in 10 ccm 0,00066 g Au, der Goldgehalt entspricht also dem der V. Rubrik in der Seite 18 und 19 angegebenen Reaktionstabelle), 5 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH-Lösung, 1 ccm einer 3prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung.

   Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt.

   Ergebnis. Sofort im durchfallenden Licht blauviolette, im auffallenden sehr dunkel rubinrote Färbung.

[4] Journal f. prakt. Chemie 73.
[5] Berichte d. deutsch.-chem. Ges. 39, 1696.
[6] Ztschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide 2, 2.

2. Wie 1.

   Die Flüssigkeit wurde vor dem Eintragen des Wasserstoffsuperoxyds durch Eis gekühlt.

   Ergebnis. Die Flüssigkeit durchläuft in kurzer Zeit verschiedene Farbenstufen vom Hellviolett bis zum Dunkelviolett und erreicht nach einigem Stehen die Farbe der Lösung 1.

3. Wie 1.

   Die Flüssigkeit wurde vor dem Eintragen des Wasserstoffsuperoxyds auf 60° erwärmt.

   Ergebnis. Färbung im durchfallenden Licht wie Lösung 1, im auffallenden erscheint die Lösung braun und trüb, erweist sich aber noch heiß filtriert als vollkommen klar.

4. 125 ccm Wasser, 0,0059 g Au (d. i. in 10 ccm 0,00047 g, der Goldgehalt steht also zwischen dem der V. und VI. Rubrik in der Reaktionstabelle), 5 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, 1 ccm einer 3prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung. (Zimmertemperatur).

   Ergebnis. Im durchfallenden Licht indigoblaue Lösung, im auffallenden erscheint die Flüssigkeit undurchsichtig schmutzigbraun.

5. 125 ccm Wasser, 0,0035 g Au (d. i. in 10 ccm 0,00028 g, der Goldgehalt entspricht also ungefähr dem der VI. Rubrik in der Reaktionstabelle), 5 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, 1 ccm einer 3prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung. (Zimmertemperatur).

   Ergebnis. Wie bei Versuch 4.

6. Wie 5., jedoch 10 ccm der $^1/_{10}$-n.NaOH-Lösung.

   Ergebnis. Wie bei Versuch 4.

7. 125 ccm Wasser, 0,00118 g Au (d. i. in 10 ccm 0,00009 g, der Goldgehalt entspricht also dem der IX. Rubrik in der Reaktionstabelle), 5 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH, 1ccm einer 3prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung. (Zimmertemperatur).

   Ergebnis. Im durch- und auffallenden Licht hellviolette Färbung.

Sämtliche Lösungen wurden nach 3stündigem Stehen filtriert und erwiesen sich als vollständig frei von Niederschlag.

Über die Haltbarkeit dieser Lösungen bei längerem Aufbewahren gibt folgende Tabelle Aufschluß.

Lösung 1	Blieben auch nach wochenlangem Stehen vollständig frei von Niederschlag.
Lösung 2	
Lösung 3	Nach 14tägigem Stehen erfolgte eine geringe Abscheidung.
Lösung 4	Schon nach 7stündigem Stehen erfolgte eine geringe Abscheidung des Goldes, die bei längerem Stehen etwas zunahm, ohne daß aber ein vollständiges Absetzen eintrat.
Lösung 5	Beginnt am 2. Tag mit einer geringen Abscheidung, sonst wie Lösung 4.

Lösung 6	Schon am 2. Tag war ein großer Teil des Goldes abgeschieden, am 3. Tag erschien die überstehende Flüssigkeit vollständig farblos.
Lösung 7	Beginnt am 5. Tag Gold abzuscheiden, die Abscheidung nimmt zu, bis nach 14 Tagen alles Gold abgesetzt ist.

Es haben sich demnach die konzentrierteren Lösungen als die haltbarsten erwiesen.

Die Unbeständigkeit der Lösung 6 kann bei der bekannten Empfindlichkeit der Suspensionen gegen Elektrolyte nicht überraschen.

Bemerkt sei noch, daß bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd ohne Natronlauge der „kolloidale" Zustand des Goldes nur von ganz kurzer Dauer ist.

E. Über die Löslichkeit des Goldoxyduls in Wasser.

Die nachfolgende Untersuchung wurde durch die in Lehrbüchern enthaltene Notiz „Goldoxydul löst sich in frisch gefälltem Zustand in kaltem Wasser" veranlaßt, da der Gedanke nahe lag, daß die blau gefärbte Lösung desselben von feinst verteiltem Golde hervorgerufen wird und nicht von Oxydul. Ich teile in Nachstehendem meine Beobachtungen mit.

Der erste Versuch Goldoxydul darzustellen ist wohl von Berzelius gemacht worden. Weiter

lehrte uns die Darstellung des genannten Körpers Figuier[1] und später hat sich besonders Krüß[2] damit beschäftigt. Sämtliche Forscher bezeichnen dasselbe im frisch gefällten Zustande als in kaltem Wasser löslich. Zu meinen Versuchen stellte ich das Oxydul nach der von Krüß angewandten Methode dar. Kaliumauribromid wurde unter Kühlung mit schwefliger Säure versetzt, bis die blutrote Farbe des Auribromids allmählich verschwand und durch Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure vollständige Entfärbung eintrat. Es befand sich in der Lösung Aurobromid. Dieses wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt, wodurch Aurohydroxyd ausfiel, welches in kaltem Wasser mit blauer Farbe in Lösung ging.

Es handelte sich nun zunächst darum festzustellen, ob nicht diese blaue Farbe von feinst verteiltem Golde herrührte. Zu diesem Zweck wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt; sofort schlug die Farbe in Gelb über, während eine blaugefärbte Lösung von Gold ihre blaue Farbe in der Kälte unverändert beibehielt. Schwefelwasserstoff erzeugte eine Schwarzfärbung — Bildung von Sulfid — eine Reaktion, die selbstverständlich eine durch Gold gefärbte Flüssigkeit nicht zu geben vermag. Die nähere Untersuchung hat nun ferner ergeben, daß hier keine Lösung vorliegt, sondern wie bei den sogenannten wässerigen Lösungen von Gold eine für unser Auge nicht mehr sichtbare Suspension und ich füge die Gründe, die zu dieser Annahme Veranlassung geben, bei.

[1] Annalen der Chemie 3, 11, 336.
[2] Annalen der Chemie 237, 281.

Was insbesondere für genannten Zustand spricht, ist vor allem das Verhalten dieser Flüssigkeit gegen bedeutende Temperaturschwankungen, ferner das Verhalten beim Durchgang von natürlichen Lichtstrahlen und endlich das Verhalten beim Durchgang des elektrischen Stroms.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß, wenn eine Substanz wirklich gelöst ist, nach genau mathematisch definierbaren Gesetzen der Siedepunkt des Lösungsmittels erhöht und der Gefrierpunkt erniedrigt wird. In unserem Falle verursachten größere Temperaturschwankungen ein Ausfallen des genannten Körpers, was auch Krüß an der oben genannten Stelle erwähnt. Ein derartiges Verhalten zeigt eine wirkliche Lösung nicht; denn, wenn wir z. B. eine Kochsalzlösung kochen, so schlägt sich allerdings Kochsalz aus der Lösung nieder und zwar soviel als in dem verdampften Lösungsmittel vorhanden war, aber ein Teil bleibt immer in dem noch vorhandenen Wasser in Lösung. Dieses ist aber bei genannter oxydulhaltiger Lösung nicht der Fall, sondern dieselbe setzte beim Erhitzen vollständig ab und die Goldteilchen sanken bei längerem Kochen allmählich zu Boden, den sie als schwarzes Pulver bedeckten.

Ein weiteres Argument, welches ebenfalls für den Suspensionszustand genannter Flüssigkeit spricht, ist der eine Umstand, daß diese Lösung das Licht polarisiert, sowie bei der Elektrolyse genau das Verhalten zeigt, wie die sogenannten wässerigen Lösungen von Gold. Schicken wir nämlich den elektrischen Strom durch die Lösung, so geht das Goldoxydul zum positiven Pol. Diese Erscheinung ist unzweifelhaft ein weiterer Beweis, daß hier keine wirkliche Lösung vorliegt und diese Er-

scheinung ist nicht eine Elektrolyse, sondern wie uns Helmholtz zeigte, eine Wanderung materieller Teilchen durch den elektrischen Strom, die bei den verschiedenartigsten Körpern im feinsten Suspensionszustande, wie Kupfer, Eisen, Schwefel, Schellack etc. beobachtet wurde.

Um nun den Suspensionszustand weiter zu identifizieren, benützte ich die seiner Zeit von Muthmann bei Silber angewandten Methoden, indem ich die Flüssigkeit mit Tierkohle behandelte, mittelst welcher derselben mit Leichtigkeit die färbende Substanz entzogen werden konnte. Auch der Versuch mit Gummilösung bewies, daß die Farbe der Flüssigkeit von einem suspendierten und nicht von einem gelösten Körper herrührte. Zur Ausführung des Versuches schüttelt man einfach die Flüssigkeit mit Gummilösung und versetzt dann mit Alkohol. Liegt eine Suspension vor, so lagern sich die feinsten Teilchen in dem durch Alkohol abgeschiedenen Gummi ab und lösen sich mit Wasser versetzt wiederum in dem Farbenton der ursprünglichen Lösung. Dieses war auch hier der Fall und auf Grund der beobachteten Erscheinungen darf die Behauptung aufgestellt werden, daß bei Goldoxydul eine Suspension und nicht eine Lösung vorliegt und daß die in den meisten Hand- und Lehrbüchern enthaltene Angabe „Goldoxydul ist in frisch gefälltem Zustand in kaltem Wasser löslich“ unrichtig ist.

II. Über die Einwirkung verschiedener anorganischer Körper auf Formaldehyd.

A. Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Formaldehyd.

Läßt man auf Phosphorpentoxyd Formaldehydlösung einwirken, so tritt unter starker Erwärmung und Entweichen von Formaldehyddämpfen sofortige Kohlenabscheidung ein.

Diese Reaktion des einfachsten Kohlenhydrates, welche nach folgendem Formelbild zu verlaufen scheint

$$H.COH + P_2O_5 = C + 2HPO_3,$$

gleicht in allen Stücken der Wechselwirkung zwischen dem Disaccharid Rohrzucker und Phosphorsäureanhydrid.

Zur Ausführung der Reaktion brachte ich in eine geräumige Porzellanschale Phosphorpentoxyd und versetzte dasselbe unter stetem Umrühren mit Formaldehydlösung. Unter sofortiger Schwärzung bildete sich eine klebrige Masse, die mit Wasser angerührt, sich unter Abscheidung von Kohle zu

einer braungefärbten Flüssigkeit löste. Dieselbe erschien vollkommen klar und durchsichtig und machte den Eindruck einer Lösung. Das Ausfallen der färbenden Substanz (Kohle) bei bedeutenden Schwankungen der Temperatur, die Polarisation des Lichtes und ferner das Verhalten gegen den elektrischen Strom sprechen jedoch ohne Zweifel für den Suspensionszustand der Flüssigkeit. Schickt man nämlich den elektrischen Strom durch dieselbe, so verhält sie sich genau so wie feinste Suspensionen anderer Körper, wie Gold, Goldoxydul[1], Graphit, Asbest. Es tritt keine Elektrolyse ein, sondern eine Wanderung materieller Teilchen, der ich im letzten Kapitel des ersten Teiles bereits Erwähnung getan habe.

Versuche, bei dieser Reaktion zu einem quantitativen Resultat zu gelangen, hatten, wie vorauszusehen, keinen zufriedenstellenden Erfolg, da, wie eingangs schon erwähnt, sich bei der starken Temperaturerhöhung immer beträchtliche Mengen von Formaldehyd verflüchtigten. Es wurden in Anwendung gebracht 40 g P_2O_5 und 3,8 g H.COH (Verhältnis $P_2O_5 . H_2O$ nach Abzug des Formaldehydwassers), wonach man theoretisch hätte 1,52 g Kohle erwarten müssen; gefunden wurden 0,2146 g und bei einem 2. Versuch 0,032 g Kohle. Bei Anwendung von 30 g P_2O_5 und 8,5 g H.COH (Verhältnis $P_2O_5 . 3\,H_2O$) berechnete sich 3,4 g Kohle, gefunden wurden 0,0638 g und 0,014 g Kohle.

Noch zu bemerken wäre, daß Acetaldehyd und Methylalkohol mit Phosphorpentoxyd verkohlten, während beim gewöhnlichen Alkohol keine Reaktion in diesem Sinne eintrat.

[1] s. vorhergehendes Kapitel.

B. Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Formaldehyd.

Läßt man konzentrierte Schwefelsäure mit Formaldehyd längere Zeit in einem offenen Gefäß stehen, so ist mit der Zeit die Ausscheidung eines weißen Körpers zu beobachten, welcher sich als Paraform identifizieren läßt. Es tritt also eine Polymerisation des Formaldehyds ein. Die Quantität des gebildeten Paraforms ist abhängig

1. von dem Verhältnis der Mischung der in Reaktion tretenden Verbindungen,

2. von der Zeitdauer der Einwirkung.

Es ergaben sich bei einem Verhältnis von

50 g	H.COH (41,84% Lsg)	und	20 g	H_2SO_4	6,3 g	Paraf.
50 g	„	„	„	15 g	„	— 6,2 g	„
50 g	„	„	„	10 g	„	—11,35g	„
50 g	„	„	„	5 g	„	— 7,5 g	„

Die Reaktionsdauer betrug 4—5 Tage.

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, daß die günstigste Mischung die mit 10 g Schwefelsäure zu sein scheint. Dieselbe Mischung ergab nach 24 stündigem Stehen allerdings nur 1,8 g Paraform, nach 3 tägigem 6,3 g, ein Beweis, daß längeres Stehen erforderlich ist. Ein Versuch, ausgeführt mit Pyroschwefelsäure ergab nach mehrtägigem Stehen 3,4 g.

Ungemein rasch läßt sich auf Grund dieser Reaktion Paraform darstellen, wenn man Formaldehyd mit Schwefelsäure im Verhältnis 5:1 in verschlossenem Gefäß einer starken Kühlung un-

terwirft. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde ungefähr beendet. Der Niederschlag ist aber schleimig und schwierig zu trocknen. Beim Schütteln mit Wasser jedoch wird er pulvrig und kann leicht filtriert und getrocknet werden. Ein in dieser Weise ausgeführter Versuch ließ 14,84 g Paraform erhalten.

Auch Sulfurylchlorid reagiert mit Formaldehyd unter Bildung von Paraform. Der Versuch wurde ebenfalls mit Kühlung ausgeführt.

Über die Eigenschaften des Paraforms selbst widersprechen sich die Angaben in der Literatur. So finden wir bei Loebisch[1] folgende Bemerkung: „Paraform einmal abgeschieden, ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich. Mit Wasser auf 100° erhitzt, löst es sich vollständig.“ Letztere Angabe steht mit meiner Beobachtung im Widerspruch. Der Körper löst sich auch beim Kochen nicht in Wasser. Gereinigt wird das Paraform durch Auskochen mit Wasser, es zeigt alsdann den Schmelzpunkt bei 176°, während das Rohprodukt bei zirka 136°, dieses sublimiert bei 151° schmilzt. In der Wärme besitzt es den intensiven charakteristischen Formaldehydgeruch, in der Kälte ist es geruchlos.

Die Darstellung des Paraforms wurde zwar bis jetzt auch mit Schwefelsäure und Formaldehyd ausgeführt, doch unterscheidet sich die frühere von der eben angeführten dadurch, daß sie im geschlossenen Rohr und in der Wärme bewerkstelligt wurde.

Paraform wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und zwar von 2 ccm Schwefelsäure 0,29 g Paraform.

[1] Löbisch, Neuere Arzneimittel, S. 10.

Gießt man Formaldehyd in heiße konzentrierte Schwefelsäure, so tritt Verkohlung ein unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

C. Die Einwirkung von Salpetersäure und anderen Stickstoffverbindungen auf Formaldehyd.

Behandelt man Salpetersäure in der Wärme mit reduzierenden Substanzen, wie Kohle, Schwefel, Stärke etc., so entsteht bekanntlich Stickoxyd, welches den Sauerstoff der Luft aufnimmt und in Stickstoffdioxyd übergeht.

Verwendet man zur Reduktion der Säure Formaldehyd oder ein Polymerisationsprodukt desselben, das Paraform, oder auch Formalith, worunter man bekanntlich mit Formaldehyd getränkte Kieselguhr versteht, so tritt eine ungemein heftige Reaktion ein, es entwickelt sich in reichlicher Menge tiefbraun gefärbtes Stickstoffdioxyd. Der Reaktion liegt ohne Zweifel im großen und ganzen folgendes Formelbild zugrunde:

$$4\,HNO_3 + 3\,H.COH = 4\,NO + 5\,H_2O + 3\,CO_2.$$

Die Heftigkeit der Reaktion hängt von der Konzentration der Säure ab. Verwendet man ganz konzentrierte Säure, so tritt die Reaktion sofort, oft mit knatterndem Geräusch auf. Allmählich läßt die Gasentwicklung nach, da sich bei diesem Prozeß reichlich Wasser bildet und dadurch die Säure verdünnt wird; sie kann aber durch Zusatz von Schwefelsäure, welche das gebildete Wasser an sich reißt, wieder zur ursprünglichen Heftigkeit geführt werden.

An dieser Stelle möge eine kleine Tabelle, die uns über die Einwirkung von Formaldehydlösung auf Salpetersäure von verschiedener Konzentration Aufschluß gibt, Platz finden:

Angew. HNO_3	Sp. Gew.	$H-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$	Reaktion
50 ccm	1,33	3 ccm	nach 1 Minute (intensiv).
50 ccm	1,23	3 ccm	nach 3 Minuten (schwächer).
50 ccm	1,15	3 ccm	blieb aus.
50 ccm	1,15	10 ccm	trat erst bei Erwärmen ein.

Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 entwickelte mit 2 g Paraform sofort Stickstoffdioxyd, Säure vom spezifischen Gewicht 1,17 nahm mit Paraform nach ca. 5 Minuten eine grüne Färbung an, welche am nächsten Tag verschwunden war.

100 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 hatten bei einer Temperatur von 50—80° zum Eintritt der Reaktion 0,3 g Paraform nötig.

Diese Reaktion eignet sich natürlich zur Darstellung von rauchender Salpetersäure und hat vor den übrigen Methoden den Vorzug der kurzen Zeitdauer. Bei Anwendung von Formaldehydlösung entstehen ziemlich große Mengen Wasser, so daß nach Beendigung mehrerer Versuche, wobei auf 100 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,31 Formaldehyd einwirkte und das entstehende Stickstoffdioxyd in stark gekühlte Säure vom spezifischen Gewicht 1,48 geleitet wurde, die Salpetersäure in der Vorlage einmal grün gefärbt war,

dann eine Volumzunahme und endlich ein geringeres spezifisches Gewicht als ursprünglich zeigte. Diese hinderliche Wasserbildung wird nun allerdings bei Anwendung von Formalith oder Paraform vermieden, jedoch ist der Rückstand in der Retorte meist stark getrübt und nicht mehr gut als verdünnte Salpetersäure zu verwenden, so daß vorteilhafter Formaldehydlösung benützt wird, wenn man das gebildete Wasser in einer eingeschalteten mit Phosphorpentoxyd gefüllten Waschflasche zurückhält. Mehrere in dieser Art, aber sonst unter gleicher Bedingung wie oben ausgeführte Versuche ergaben in der Vorlage eine Salpetersäure von dunkelbrauner Farbe, wobei nur eine ganz geringe Volumzunahme und ein höheres spezifisches Gewicht (1,49—1,5) zu konstatieren war.

Um sich möglichst rasch rauchende Salpetersäure darzustellen, behandelt man einfach Salpetersäure in einem Kolben unter Kühlung mit Formaldehydlösung. Die Salpetersäure nimmt reichlich Stickstoffdioxyd auf und die rauchende Salpetersäure ist fertig.

Interessant war es nun, durch quantitative Versuche zu konstatieren, wie groß der Verbrauch von Formaldehyd bei einer Säure von bestimmter Konzentration ist. Ich ließ bei mehreren Versuchen eine abgemessene Menge Formaldehyd aus dem Tropftrichter in eine Retorte zu 100 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,31 fließen bis zum Endpunkt der Reaktion. Es zeigte sich, daß für diese Säure vom spezifischen Gewicht 1,31, welche 48 % enthält, 27—28 ccm einer 41,84 prozentigen Formaldehydlösung erforderlich waren. Die Versuche wurden bei Wasserbadtemperatur ausge-

führt. Bei Anwendung von Paraform ergab sich der Verbrauch von 11,74 g Paraform. Hieraus geht hervor, daß ebensoviel Paraform nötig ist als Formaldehyd und nicht weniger, wie man von dem Polymerisationsprodukt des Formaldehyds erwarten könnte, da 28 ccm einer 41,84 prozentigen Formaldehydlösung einen Gehalt von 11,71 g Formaldehyd aufweisen. Weiter geht daraus hervor, daß der tatsächliche Verbrauch an Formaldehyd oder Paraform ein erheblich geringerer ist, als er sich theoretisch berechnet. Das läßt sich wohl damit erklären, daß bei der gegen das Ende der Operation eintretenden Verdünnung nicht sämtliche Salpetersäure der Zersetzung unterliegt.

Nach der am Anfang dieses Kapitels aufgestellten Formel würde bei der Reaktion Stickoxyd entstehen. Um dies experimentell zu beweisen, operierte ich folgendermaßen: Nachdem aus dem Apparat die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurden in der Retorte 25 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 allmählich mit 8 ccm Formaldehyd versetzt, die entstehenden Gase wurden über Phosphorpentoxyd geleitet und sowohl das Kohlendioxyd wie das Stickstoffdioxyd in einer Flasche durch Kalilauge absorbiert. Es entwickelte sich noch ein Gas, welches in einem Cylinder über Wasser aufgefangen wurde und leicht als Stickoxyd zu identifizieren war; denn mit Luft in Berührung gebracht färbte es sich sofort braun. Um nun auch allenfallsig entstandenen Stickstoff aufzufinden, wurde in den gleichen Apparat noch eine Flasche mit viel konzentrierter Eisenvitriollösung eingeschaltet, welche sich durch Aufnahme des Stickoxydes tintenschwarz färbte; der tatsächlich entstehende Stickstoff wurde nun über Wasser aufge-

fangen und gab sich durch sein Verhalten gegen einen brennenden Span zu erkennen. Die Stickstoffentwicklung ist jedoch im Vergleich zur übrigen Gasentwicklung gering und entschieden als Nebenreaktion zu betrachten. Die Reaktion verläuft also im großen und ganzen nach der eingangs aufgestellten Formel. Zu erwähnen ist noch, daß sowohl konzentrierte Säure (spezifisches Gewicht 1,48) wie verdünnte (spezifisches Gewicht 1,138) dieselben Produkte liefern.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich diese Reaktion zur raschen Darstellung von rauchender Salpetersäure im Laboratorium zwar ganz gut eignet, weil bei der gewöhnlichen Darstellungsweise eine höhere Temperatur notwendig ist, so daß sehr viel Wasser mit überdestilliert, während das bei der Reaktion mit Formaldehyd (80 %) gebildete Wasser leicht zurückzuhalten ist, daß aber die gewöhnliche Methode ein reineres Produkt liefert; bei dieser unterbleibt die Bildung von Stickstoff, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe.

Läßt man Zinnchlorür auf Salpetersäure einwirken, so bildet sich auch Stickstoffdioxyd, doch verläuft die Reaktion ziemlich träge.

Hexamethylentetramin und Salpetersäure wirken anfänglich nicht auf einander ein; nach einiger Zeit tritt Gelbfärbung ein und nach längerem Kochen ist eine plötzliche und sehr stürmische Stickstoffdioxydentwicklung zu beobachten.

Gemische von Nitraten und Schwefelsäure mit Formaldehyd ergaben dieselben Resultate wie Salpetersäure allein.

Ich sah mich des weiteren noch veranlaßt, die

Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniumnitrat bei Gegenwart von Schwefelsäure für sich zu untersuchen, da dieses Salz sich auch beim Erhitzen anders verhält als die übrigen Nitrate. Bei Anwendung von Formaldehyd verlief die Reaktion glatt, es bildete sich normalerweise reichlich Stickoxyd und wenig Stickstoff. Erhitzt man jedoch trockenes Ammoniumnitrat mit Paraform, so verläuft die Reaktion wesentlich anders. Abgesehen von äußerst schwachen Stickstoffdioxyddämpfen entwickelte sich Stickstoff, dessen Bildung folgendes Formelbild erklären mag:

$$\text{I. } NH_4.NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

$$\text{II. } N_2O + H.COH = N_2 + H.COOH.$$

Erhitzt man nach der Stickstoffentwicklung den Rückstand in der Retorte längere Zeit, so tritt plötzlich unter Entwicklung weißer Dämpfe eine explosionsartige Erscheinung auf, welche wohl davon herrühren dürfte, daß die entstandene Ameisensäure mit dem in Ammoniak und Salpetersäure dissociierenden Ammoniumnitrat in Reaktion tritt, da Ameisensäure mit Ammoniumnitrat bei längerem Kochen dieselbe Erscheinung zeigt.

Es ist hiebei hervorzuheben, daß Stickoxydul in Formaldehydlösung geleitet gar nicht verändert wird.

Naheliegend war es auch Stickstoffdioxyd in Formaldehyd zu leiten und die hiebei auftretenden Erscheinungen zu beobachten. Der Versuch zeigte reichliche Stickoxyd-Bildung, welches durch Eisen-

vitriol absorbiert wurde, und ganz geringe Mengen Stickstoff. Die Reduktion wird durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht:

$$H.COH + 2NO_2 = H_2O + CO_2 + 2NO.$$

Curriculum vitae.

Der Verfasser, Karl Lorenz Seemann, ist geboren am 1. Februar 1877 zu Kohlberg in der Oberpfalz. Sein Vater, Andreas Seemann, war damals k. prot. Pfarrer in Kohlberg; er starb im Jahre 1907 als k. Dekan und Kirchenrat in Muggendorf. Seine Mutter Hermine Seemann, geb. Brater, lebt zur Zeit in Nürnberg.

Im Jahre 1895 absolvierte er das humanistische alte Gymnasium in Regensburg, besuchte 2 Jahre die Universität Erlangen und 2 Jahre die Universität München, legte im Jahre 1898 die Lehramtsprüfung aus der Naturbeschreibung und im Jahre 1899 diejenige aus der Chemie ab. Im Jahre 1900 war er als Aushilfsassistent an der k. Realschule Schweinfurt tätig. Im folgenden Jahr genügte er seiner Militärpflicht im 5. Inf.-Regiment. Hierauf war er zur Aushilfe verwendet an den k. Realschulen Memmingen und Fürth, am k. Realgymnasium München und an der k. Realschule Weilheim. Am 1. März 1903 wurde er zum k. Reallehrer an der Realschule Weilheim befördert. 1905 erfolgte seine Beförderung zum Leutnant in der Reserve.